

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-231127

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

H01L 41/22

B06B 1/06

C04B 35/49

C04B 38/06

(21)Application number : 06-045224

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1994

(72)Inventor : INA KATSUYOSHI  
OMURA SEIJI

## (54) INSTALLATION OF ELECTRODE TO POROUS PIEZOELECTRIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make a porous piezoelectric material element having high percentage of void and high pore diameter develop its sufficient performance and reduce generation of accident due to disconnection by installing metal foils of the particular thickness as the electrodes to a porous ceramic material having piezoelectric characteristic.

CONSTITUTION: A metal foil in the thickness of 0.5mm or less is installed as an electrode to a porous ceramic material having piezoelectric characteristics with porosity of 50 to 85% and pore diameter of 0.01mm or more. For example, polystyrene sphere classified into the diameter of 3.5mm and spray particles of lead titanate zirconate are dry mixed in the volume ratio of 7:3, and are then press-molded with the molding dies of 50×50×10mm to obtain a porous piezoelectric precursor. Thereafter, it is baked within an electric furnace for two hours at 1200°C to obtain spherical porous piezoelectric material with the void of 61% and pore diameter of 3.1mm. Then, a copper foil in the thickness of 0.01 to 0.1mm is attached thereto with a bonding agent having electric conductivity and it is then polarized at 2kV/mm for an hour within fluorocarbon solution of 120°C to produce porous piezoelectric element.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-231127

(53) 公開日 平成7年(1995)3月29日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 41/22				
B 0 8 B 1/06		Z 7627-5H1		
C 0 4 B 35/49				
			H 0 1 L 41/ 22	Z
			C 0 4 B 35/ 49	A
審査請求 未請求 請求項の枚数 1 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-45224

(22) 出願日 平成6年(1994)2月17日

(71) 出願人 000000552

鐘紡株式会社

東京都港区田原5丁目17番4号

(72) 発明者

伊原 克芳

大阪府吹田市藤白台1丁目2番D33-110号

(72) 発明者

大村 誠司

兵庫県神戸市須磨区月見山本町1丁目3番6号

(54) 【発明の名称】 多孔質圧電体の電極設置法

(57) 【要約】

【構成】 変換率50～85%、気孔径0.01mm以上の圧電性を有する多孔質セラミックス体に厚さ0.5mm以下の金属箔を電極として設置することを特徴とする多孔質圧電体素子の電極設置法。

【効果】 本発明により、高変換率、高気孔率を有する多孔質圧電体素子に対して、その性能を十分に引き出し、断線などによる事故の発生を著しく低減させる電極の設置方法を提供することができる。

【特許請求の範囲】  
 【請求項1】 空腔率50～85%、気孔径0.01mm以上の圧電性を有する多孔質セラミックス体に厚さ0.5mm以下の金属箔を電極として設置することを特徴とする多孔質圧電素子の電極設置法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、医用診断装置や鳥群探知装置又はソナー等に用いる多孔質圧電素子の電極設置法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、生体や水を対象とした医用診断装置や鳥群探知装置又はソナー等の圧電性セラミックス素子材料として、チタン酸ジルコン酸鉛セラミックスをはじめとする種々の圧電性セラミックス材料が使用されている。しかし、これらの材料は音響インピーダンスが約 $3.0 \times 10^4 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ であり、生体や水の音響インピーダンス（約 $1.5 \times 10^4 \text{ kg/m}^2 \text{ s}$ ）に比べると著しく高いため、水中を伝わる音波が素子界面で反射し、遠方値に支障をきたすという問題がある。そのため、圧電性セラミックスを多孔質化することにより音響インピーダンスを低減させ、生体や水との整合性をとることが行われている。

【0003】多孔質圧電体から電気信号を取り出す電極として導電、金、銀、白金等のペーストを塗布している。しかしながら、多孔質体表面が凹凸であるため電極の設置が不完全であったりする。その結果、正確な圧電性能を十分に引き出せなかったり、断線などによる不良が多発する。特に高真空率、高气孔径の材料ではこのような電極設置不良による劣化の現象が著しい。従って、多孔質圧電体素子に電極を設置する方法の確立が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】本発明者は上記の問題に鑑み、鋭意研究を続けた結果本発明を完成したものであって、その目的とするところは、高真空率、高气孔径を有する多孔質圧電体素子に対して、その性能を十分に引き出し、断線などによる事故の発生を著しく低減させる電極設置法を提供することにある。

【0005】

【問題点を解決するための手段】上述の目的は、空腔率50～85%、気孔径0.01mm以上の圧電性を有する多孔質セラミックス体に厚さ0.5mm以下の金属箔を電極として設置することを特徴とする多孔質圧電体素子の電極設置法により達成される。

【0006】本発明において重要なことは、電極として金属箔を使用することにより多孔質圧電体と電極を強固に接続させ、設置したことにある。

【0007】本発明の金属箔の厚さは0.5mm以下である。金属箔が厚くなるに従い金属箔自身の弾性的性質

(2)

特開平7-231127

2

が素子に加わり、その結果、音響インピーダンスは増加する。金属箔を高く設置することに関して性能面からはなんら制限はないが、金属の腐食、作業時あるいは使用時の破壊などが発生し易くなるため極端に薄くするのは避けるのが好ましい。従って、金属箔の厚さは、好ましくは0.01～0.1mmの範囲内である。

【0008】本発明において使用される金属箔の電極としては、金、銀、白金、パラジウム等の貴金属、アルミニウム、銅等の卑金属、或いはそれらの合金のいずれを使用してもよい。これらの内経済的な観点からアルミニウム箔若しくは銅箔を使用するのが好ましい。

【0009】金属箔電極は、多孔質圧電体の電極設置部表面に装着する。装着方法としては種々の方法が考えられるが、導電性の接着剤を使用したり、或いは金属箔材のペーストを媒体として焼き付ける等の種々の方法が考えられるが、接着する多孔質圧電体の表面が凹凸面により形成されていること、並びに800℃程度の高温に曝される点を考慮すると導電性接着剤を使用するのが好ましい。導電性接着剤としては、分極時に80℃以上で処理するため、耐熱温度がその温度以上であるのが好ましい。具体的には、二液硬化タイプのエポキシ系若しくはシリコン系の接着剤が好ましい。

【0010】金属箔電極は、多孔質圧電体にしっかりと貼り付けられるよう、表面を荒らした状態で使用するのが好ましい。表面の荒らし方は、例えば、サンドペーパー若しくはエッチング等により容易に実施できる。これらの中で、サンドペーパーによる方法は、簡便且つその後の腐食処理、有害ガスの発生などの問題がなかったため本発明に特に有効である。

【0011】本発明の多孔質圧電体の空腔率は、50～85%である。空腔率が50%未満の場合、音響インピーダンスの低減が不十分であり、又、その表面の凹凸が本発明の電極を設置しなければならないほど著しくない。一方、空腔率が85%を超えた場合、機械的強度は低下し、実用に耐えない。

【0012】本発明の多孔質圧電体の気孔径は、0.01mm以上である。気孔径が0.01mm未満の場合、表面の凹凸が本発明の電極を設置しなければならないほど著しくない。又、製造上気孔径0.01mm未満且つ空腔率50%以上の多孔質体の製造は困難である。気孔径の上限については、圧電性能を損なわない範囲内であればなんら制限はない。

【0013】本発明の電極設置法に最も有効な気孔形状は、球状気孔である。球状気孔の多孔性は、強度低下を最も低く抑えることができる。又、空腔率50%以上の球状気孔の多孔体の断面は、不連続状態であり、ペースト塗布などの通常の電極設置法では満足に電極内導通が得られない。

【0014】本発明の圧電性セラミックス材料としては、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸

(3)

特開平7-231127

3

4

鉛、マグネシウムニオブ酸塩、チタン酸バリウム、ニオブ酸コバルト、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等が挙げられる。

【0015】本発明の素子の多孔質圧電体の製造の一例を示す。多孔質圧電体は、少なくとも圧電性セラミックス粉体及び気孔形成用の球状樹脂ビーズを用意し、それらを混合後（必要ならばバインダー、分散剤なども混合し）、乾式プレス法、湿式プレス法、スラリー注型法、射出成形法等の通常のセラミックスの成形法により前駆体を成形し、次いで、樹脂ビーズを焼成とともに炭化除去し（脱脂）、次いで、本発明することにより作製できる。この脱脂即除去されたビーズの部分が空洞となる。

【0016】気孔形成用の球状樹脂ビーズは、通常市販されている如同なる樹脂を使用しても構わない。具体的には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル等が挙げられる。又、気孔径を大きくするためこれらを発泡させたビーズを使用することもできる。

【0017】多孔質圧電体の脱脂及び焼成は常法により実施される。脱脂工程は比較的低やかな昇温速度で500～600℃で昇温する事により、気孔形成用の樹脂ビーズ（及びバインダー等の有機物）を除去する。この際、新鮮な空気を炉内に流し、これを促進することも出来る。焼成において、鉛等の高温にて蒸発を伴う圧電性セラミックスを使用する場合、これを補うため密閉した容器中で、或いは、蒸発物質を発生する粉体中に埋め、所定の温度（通常1200～1350℃）にて焼成する。

【0018】次いで得られた圧電性セラミックス多孔体に本発明の電極を形成する。そして分極処理を施す。分極は、絶縁性の液体中、温度80℃以上、1～3kV/mmの印加電圧で実施されるが、分極に先立ち空洞内を完全に絶縁性の液体で置換した方が好ましい。又、空洞内の絶縁性の液体が分極後容易に除去されるようフロン系の液体を使用するのが好ましい。

【0019】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【実施例】

実施例1

先ず、多孔質圧電体を作製する。直径3.5mmに分級

したポリスチレン球とチタン酸ジルコン酸鉛（PE-650、富士チタン（株）製、以下P27と表記する）のスプレー顆粒を、体積比7：3で乾式混合し、次いで50×50×10mmの成型金型でプレス成型し、多孔質圧電体前駆体を得た。次いで1200℃で2時間電気炉中で焼成し、空隙率61%、気孔径3.1mmの球状気孔多孔質圧電体を作製した。尚、空隙率及び気孔径の測定は以下の方法に従って実施した。

【0020】【空隙率】

空隙率 =  $(1 - \rho / \rho_t) \times 100 (\%)$

$\rho$  : 焼結体のかさ密度 ( $kg/m^3$ )

$\rho_t$  : 用いたセラミックスの理論密度 ( $kg/m^3$ )

【気孔径】光学顕微鏡にて観察した。

【0021】次いで、表1に示す厚さの銅箔（サンドペーパーで研磨面を露出した）を電気圧電性を有する接着剤（ドータイト、D-7235、露倉化成（株）製）で貼り付け、次いで、120℃のフロン系液体（フロリナート、FC-40、住友スリーエム（株）製）中で2kV/mmで1時間分極処理を行い多孔質圧電体素子を作製した。尚、分極に先立ち空洞部にフロン系の液体が完全に浸透するようフロン系液体内に作製した素子を入れ、真空化で処理し、又、分極終了後完全にフロン系液体が蒸発するよう真空化で10時間放置した。更に比較のため金属箔を貼らず、銀ペーストのみの電極を設置した素子についても作製した。

【0022】得られた素子の共振及び反共振周波数を測定し、以下の式に基づき、電気機械結合係数及び音響インピーダンスを測定した。結果を表1に示す。

【電気機械結合係数 ( $k_{33}$ )】

$k_{33}^2 = (\pi / f_r) \times (f_r / f_a) \times \tan(\pi / 2 \times f_r / f_a)$

【音響インピーダンス】

音響インピーダンス =  $2 \times l \times f_r \times \rho$

$f_r$  : 共振周波数 (Hz)

$f_a$  : 反共振周波数 (Hz)

$\Delta f$  :  $f_a - f_r$

$l$  : 振動の伝播方向の長さ (mm)

$\rho$  : 焼結体のかさ密度 ( $kg/m^3$ )

【表1】

(4)

特開平7-231127

5

5

No	金属部 厚さ(mm)	電気機械結合 係数	音響インピーダンス ( $\times 10^6 \text{ kg/m}^2 \text{ S}$ )
1※	1	0.62	15.8
2	0.5	0.61	10.3
3	0.1	0.61	6.4
4	0.01	0.62	6.9
5	0.005	0.48	5.8
6※	無し	0.20	5.8

※印は比較例

No 1は、金属箔により音響インピーダンスが増加した。No 6は、電極接触不良により電気機械結合係数が低下した。表1の結果より、金属箔の厚さは、0.5 20 mm以下であり、好ましくは0.01~0.1 mmの範囲内である。

【0023】実施例2

表2に示すように粒径3 mmのポリスチレン球と水、水\*

\* 溶性エポキシ系樹脂及びPZT粉末を含むスラリーを混合し、型枠内で樹脂を硬化させ、次いで乾燥、焼成を経てPZT多孔質体を得た。次いで、厚さ0.1 mmの銅箔を実施例1と同様に貼り付け多孔質圧電体を作製した。その空腔率、気孔径、電気機械結合係数及び音響インピーダンスを測定した。結果を表2に示す。

【表2】

No	混合比	空腔率 (%)	気孔径 (mm)	電気機械結合 係数	音響インピーダンス ( $\times 10^6 \text{ kg/m}^2 \text{ S}$ )
7※	50:50	40	2	0.61	13.7
8	60:40	50	2	0.59	9.8
9	70:30	65	2	0.60	5.2
10	90:10	85	2	0.51	3.4
11※	95:5	90	2	0.27	2.1

※印は比較例

表2の結果より、空腔率の適正範囲は、50~85%であることが判る。

【0024】比較例1

粒径0.01 mmのアクリル樹脂ビーズを気孔形成剤として空腔率50%の多孔質圧電体(PZT)の作製を試みたが、脱膜時に亀裂が発生し、満足いく焼成体を得られなかった。尚、顕微鏡観察により気孔径は、0.008 mmであった。又、空腔率を40%の多孔質圧電体の

40 作製を試みたところ、焼成体はできたものの金属箔の電極を設置してもしなくてもその圧電性能にはほとんど変化はなかった。

【0025】実施例3

表3に示すように設置する金属箔の種類を変化させる以外は実施例1のNo 3と同様に多孔質圧電体を作製し、その電気機械結合係数及び音響インピーダンスを測定した。結果を表3に示す。

【表3】

(5)

特開平7-231127

7

8

№	金属材料 種類	電気接合係 数	音響インピー ダンス ( $\times 10^6 \text{ kg/m}^2 \text{ S}$ )
12	金	0.61	6.0
13	銀	0.69	6.1
14	白金	0.59	5.9
15	72Ni3A	0.61	6.1

【0026】

【発明の効果】本発明により、高空腔率、高気孔率を有する多孔質圧電体素子に付して、その性能を十分に引き\*

\*出し、断線などによる事故の発生を若しく低減させる  
電極の設置方法を提供することができた。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>9</sup>

C 04 B 38/05

識別記号 序内整理番号

B

F I

技術表示箇所